Über die Einwirkung von

Chloraceton auf Nitrophenole

und

eine Synthese des α-[2-]Methyl-Phen-morpholins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Heinr. Brockerhof

aus Uerdingen a./Rhein.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit

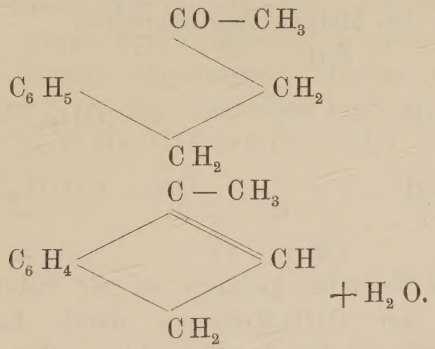
gewidmet

vom Verfasser.

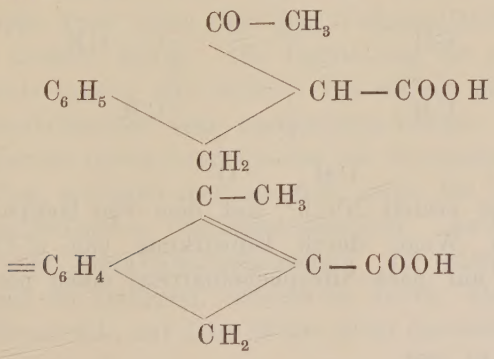
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0145

Die Ketone besitzen in hervorragender Weise die Fähigkeit, sich zu ringförmigen Verbindungen zu kondensiren. Die Eigenschaft besitzen sowohl die Ketone der Fettreihe, wie auch die der aromatischen Reihe. So entsteht z. B. durch Erwärmen von Benzylaceton mit Schwefelsäure ein γ-Methylinden[1]



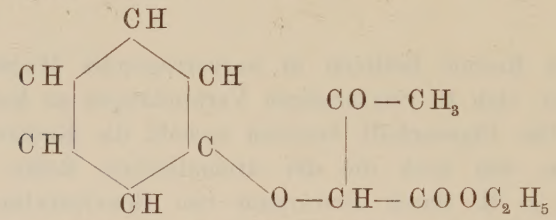
Ebenso entsteht aus Benzylacetessigsäure Methylindencarbonsäure.



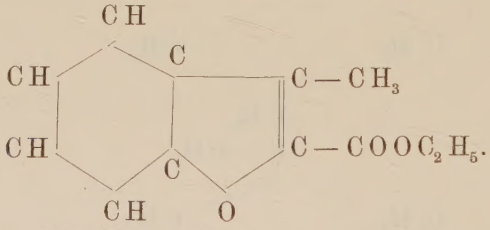
[1] Ber. 20. 1574 u. Ann. 247, 157.

Hantsch[1] gelang es durch Einwirkung von α-Chloracetessigester auf trocknes alkoholfreies Phenolnatrium zum Methylcumaron zu gelangen.

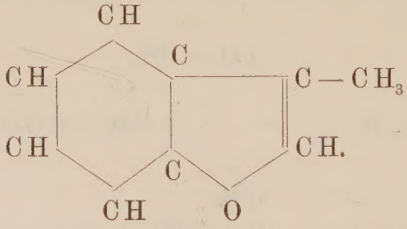
Er trug den bei obiger Operation erhaltenen Phenoxylacetessigester von der Formel



in Schwefelsäure ein und erhielt so durch Wasserabspaltung den Methylcumarilsäureester



Durch Verseifen gelangte er zur Säure und durch Abspalten der COOH-Gruppe durch Erhitzen zum β-Methylcumaron von der Formel



Ebenso erhielt Nuth[2] auf dem von Hantsch eingeschlagenen Wege durch Einwirkung von α-Chloracetessigester auf para-Nitrophenolnatrium einen para-Nitro-

[1] Ber. 19, 1291.
[2] Ber. 20, 1333.

phenoxylacetessigester. Durch Behandeln mit Schwefelsäure entstand aus diesem para-Nitro-Methylcumarilsäureester, der durch Verseifen in die para-Nitro-Methylcumarilsäure und Alkohol sich spaltete.

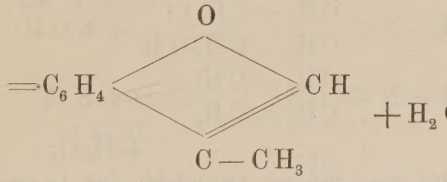
Auf Veranlassung des Herrn Dr. Stoermer versuchte ich nun nach der von ihm gefundenen Methode[1] Nitrocumarone darzustellen.

R. Stoermer erhielt durch Einwirkung von Monochloraceton auf Phenolnatrium ein Phenacetol

$$C_6H_5ONa + CH_2Cl - CO - CH_3$$
$$= C_6H_5OCH_2 - CO - CH_3$$
$$+ NaCl.$$

Um von diesem zum Cumaron resp. α-Methylcumaron zu gelangen, wurde das Phenacetol in unter 0° abgekühlte Schwefelsäure eingetragen. Hierbei trat unter Wasserabspaltung die Cumaronbildung ein

$$C_6H_5O - CH_2 - CO - CH_3$$



$$+ H_2O.$$

Ich wählte als Ausgangsmaterial para-Nitrophenol, weil ich annahm, dass bei der Para-Stellung der Nitrogruppe diese einen günstigen condensationsfördernden Einfluss ausüben würde. Die Darstellung des para-Nitrophenacetols gelang mir leicht. Ich erhielt dasselbe als schön krystallisirten, sehr beständigen Körper. Die Versuche, hieraus durch Condensation ein Nitromethylcumaron zu erhalten, schlugen aber alle fehl, selbst bei Anwendung der verschiedensten Condensationsmittel. Auch die Versuche, über para-Amidophenacetol zu entsprechenden Cumaronen zu gelangen, scheiterten daran, dass sich die Amidophenacetole auf diese Weise nicht darstellen liessen.

[1] Ber. 28, 1253.

In Anbetracht der Eigenschaft der subtistuirten Ortho-Amidophenole, leicht Ringschlüsse zu veranlassen, stellte ich nun das ortho-Nitro-phenacetol dar, um bei dessen Reduction vielleicht zu neuen Ringsystemen zu gelangen. Hierbei erhielt ich eine Reihe verschiedener Verbindungen. So gelangte ich bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure zu einem flüssigen öligen Körper und einem festen. Beide waren mit Wasserdämpfen flüchtig. Der flüssige Körper wurde nach näherer Untersuchung als ein in der α-Stellung methylirtes Phenmorpholin erkannt.

Knorr[1] stellte das zu den Paroxazinen gehörige Morpholin durch Erhitzen von Dioxaethylamin mit HCl auf 160° und nachheriger Destillation mit Kalilauge dar.

$$H-N<\begin{matrix}CH_2-CH_2-OH\\CH_2-CH_2-OH\end{matrix}+HCl$$

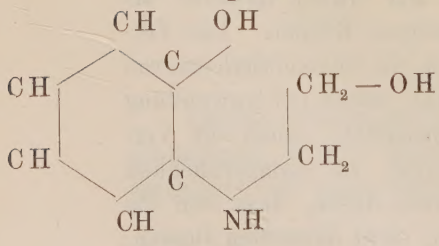
$$=H-N<\begin{matrix}CH_2-CH_2-Cl\\CH_2-CH-OH\end{matrix}+H_2O$$

$$H-N<\begin{matrix}CH_2-CH_2Cl\\CH_2-CH_2OH\end{matrix}+KOH$$

$$=H-N<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>O+KCl+H_2O.$$

Es bildet das innere Anhydrid des Dioxaethylamins.

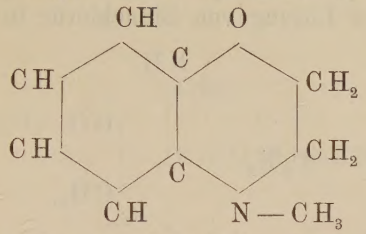
Ebenso gewann Knorr ein Methylmorpholin und ein Phenylmorpholin aus Dioxaethylmethylamin und Dioxaethylphenylamin. Ein Phenmorpholin erhielt Knorr[2] analog dem Morpholin aus Oxaethylamidophenol



[1] Ber. 22, 2084.

[2] Ber. 22, 2085.

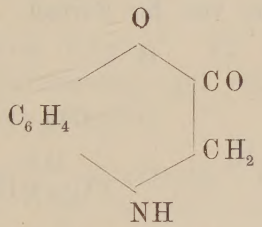
Ein methylirtes, von ihm 1-Methylphenmorpholin genanntes Phenmorpholin von der Zusammensetzung



stellte Knorr analog aus Oxaethylmethylamidophenol dar. Hiernach käme dem durch Reduction von o-Nitrophenacetol dargestellten die Bezeichnung 2-Methylphenmorpholin zu.

Das Phenmorpholin ist die Muttersubstanz noch mehrerer anderer von verschiedenen Autoren erhaltener Körper.

Vater[1] erhielt durch Erhitzen von Amidophenol mit Monochloressigsäure einen ähnlichen ringförmigen Körper von der Formel



welcher das Anhydrid des o-Oxyphenylglycins darstellt

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ NH-CH_2COOH. \end{matrix}$$

Ferner erhielt Fritsche[2] ein Anhydrid der im freien Zustande nicht bekannten o-Amidophenylessigsäure

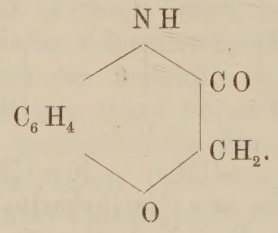
$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ O-CH_2COOH \end{matrix}$$

durch vorsichtige Reduction von o-Nitrophenylaether-glycolsäure

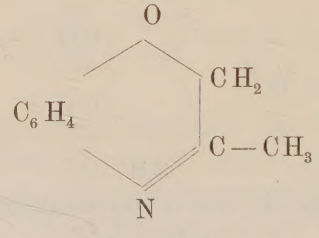
[1] J. pr. [2] 29, 289.
[2] J. pr. [2] 25, 266.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NO_2 \\ O-CH_2COOH \end{matrix}$$

vermittels einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure



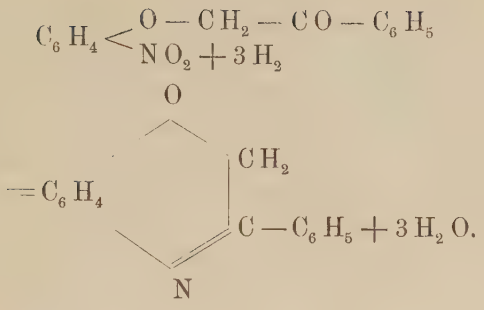
Die Konstitution des neben dem flüssigen Methylphenmorpholin erhaltenen festen Körpers konnte wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials leider nicht aufgeklärt werden. Ich versuchte nun die Reduction des Nitrophenacetols mit einer kalt gesättigten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei ging ich von der Ansicht aus, dass eigentlich ein Körper von der Formel



bei der Reduction mittels Zinn und Salzsäure hätte entstehen müssen. Bei Anwendung des schwächeren Reductionsmittels erhielt ich auch diesen Körper. Es war dies ein nicht hydriertes Paroxazin, und zwar ein α-Methylbenzoparoxazin von obiger Formel.

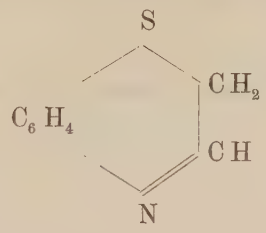
Lellmann und Donner[1] stellten ein Phenylbenzoparoxazin durch mässige Reduction von ortho-Nitrophenolphenacyläther dar.

[1] Ber. 23, 172.

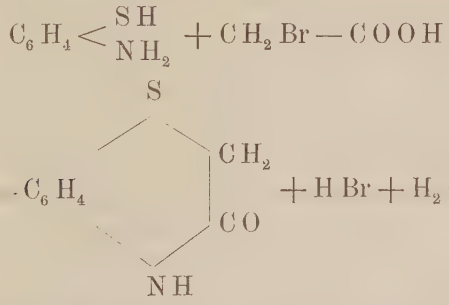


Sie nannten den so erhaltenen Körper Phen-α-phenylpazoxin.

Ein Derivat des verwandten Benzoparathiazins

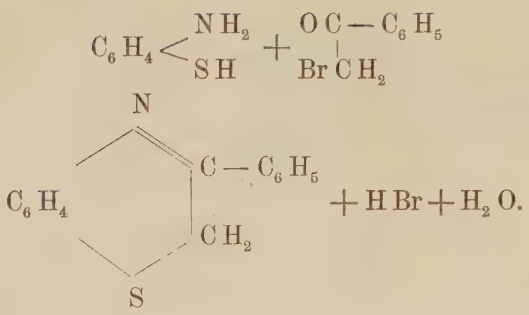


gewann vor kurzem Unger[1]. Er erhielt durch Einwirkung von Bromessigsäure auf ortho-Amidothiophenol ein Ketodihydrobenzoparoxazin



Ferner erhielt er durch Einwirkung von Amidothiophenol auf Bromacetophenon vielleicht ein Phenylbenzoparathiazin.

[1] Ber. 30, 607.



Experimenteller Theil.

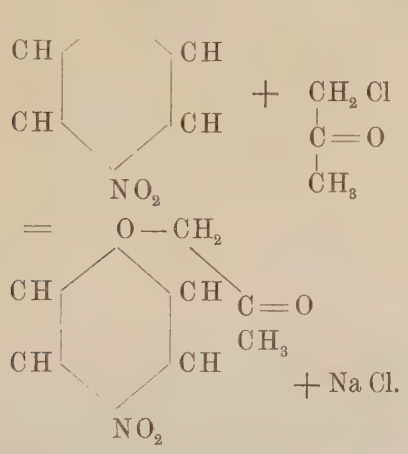
Einwirkung von Mono-Chloraceton auf para-Nitrophenolnatrium.

25 g trocknes, alkohol- und wasserfreies para-Nitrophenolnatrium wurden mit der sechsfachen theoretischen Menge Monochloraceton im geräumigen Rundkolben gemischt und das Gemisch 3 Stunden lang im Ölbade am Rückflusskühler auf 120 — 130° erhitzt. Sodann wurde das überschüssige Chloraceton mit Wasserdampf abgetrieben. Im Kolben blieb eine schmierige Masse zurück, die nach einiger Zeit krystallinisch wurde. Dieses so erhaltene Product wurde in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Thierkohle digerirt. Nach dem Abfiltriren schieden sich beim Erkalten sofort kleine schuppenförmige Krystalle ab, die zur Trennung von zurückgebildetem para-Nitrophenol aus viel Wasser umkrystallisirt wurden. Nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, bildeten sie glänzend weisse schuppenförmige Krystalle, die bei 81° schmolzen.

Der so gebildete Körper, Nitrophenacetol genannt, löste sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso in Alkohol, leicht dagegen in Äther, Chloroform etc. In Alkalien löste er sich mit gelber Farbe, wahrscheinlich unter Bildung des betreffenden Alkalisalzes. Es gelang

jedoch nicht, dieses zu isoliren. Gegen verdünnte Säuren war das Nitrophenacetol, ebenso wie gegen konzentrirte Salzsäure, selbst in der Wärme beständig.

Die Ausbeute bei obiger Umsetzung betrug etwa 30 % der Theorie. Später bei Versuchen mit para-Nitrophenolkalium zeigte es sich, dass die Umsetzung viel früher eintrat und eine Ausbeute bis zu 50 % erzielt wurde. Der Umsetzungsprozess vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Die angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

N-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1310 g.
Gefunden N = 0,00976 g = 7,45 %.
Berechnet = 7,17 %.

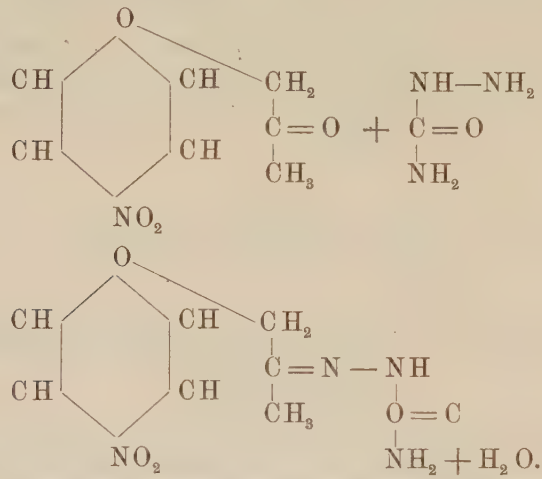
Kohlenwasserstoffbestimmung:

C gefunden = 55,68 %.
C berechnet = 55,38 %.
H gefunden = 4,93 %.
H berechnet = 4,61 %.

Zur weiteren Untersuchung des so erhaltenen Körpers, und um nachzuweisen, dass derselbe wirklich die Ketongruppe enthalte, wurden nachstehende Körper dargestellt und untersucht.

Semicarbazon des para-Nitrophenacetols.

Dasselbe wurde dargestellt durch Einwirkung von salzsaurem Semicarbacid auf para-Nitrophenacetol, wobei folgende Umsetzung eintritt:



Zur Ausführung obiger Umsetzung wurde die wässerige Lösung des Semicarbazids mit essigsaurem Natron versetzt, das para-Nitrophenacetol hinzugefügt und dann das Ganze aufgekocht. Hierbei entstand ein weisser flockiger Niederschlag, der sich schnell zu Boden setzte. Nach dem Abfiltriren wurde derselbe aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Semicarbazon schied sich als weisses krystallinisches Pulver ab. Dasselbe war in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich. Es schmolz unter vorherigem Gelbwerden und schliesslicher Zersetzung bei 216°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

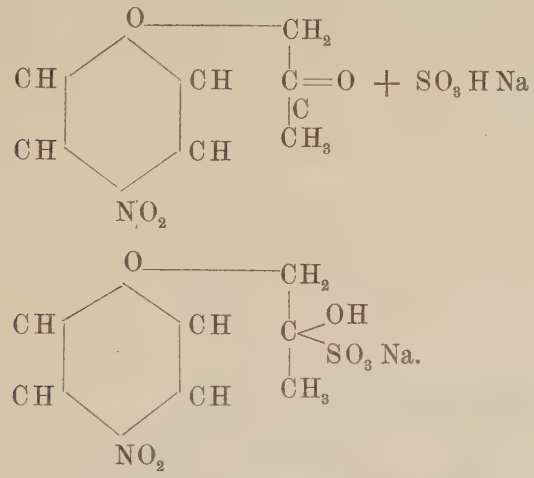
Angewandte Substanz = 0,1773 g.

Gefundener Stickstoff = 32,3 cc bei 14° C. und 779 mm = 0,03897 g N = 21,97 %.

Berechnet = 22,22 %.

Bisulfitverbindung des para-Nitrophenacetols.

Wie bei allen Ketonen, so bildete sich auch bei der Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natrium auf para-Nitrophenacetol das betreffende Doppelsalz nach folgender Gleichung:



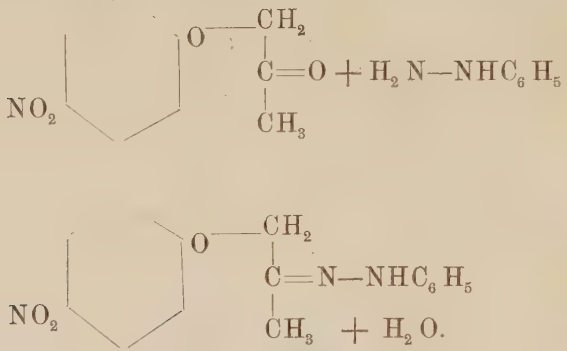
Zur Darstellung der Doppelverbindung wurden 1 g des para-Nitrophenacetol mit 15 cc Bisulfitlösung unter gelindem Erwärmen längere Zeit im Schüttelcylinder kräftig durchgeschüttelt. Nachdem hierbei Alles in Lösung gegangen war, wurde filtrirt. Das Filtrat wurde unter weiterem Schütteln abgekühlt, worauf sich nach einiger Zeit die Bisulfitverbindung abschied. Dieselbe wurde abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Das sodann erhaltene Product war ein glänzend weisses krystallinisches Pulver, das sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und fast unlöslich in Äther war.

Die Schwefelbestimmung ergab folgendes:

Angewandte Substanz = 0,1804 g.
Gefundenes $BaSO_4$ = 0,1315 g = 0,01860 g S = 10,31 %.
Berechnet = 10,70 %.

Phenylhydrazon des para-Nitrophenacetols.

Das Phenylhydrazon entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf para-Nitrophenacetol nach folgender Gleichung:



Dargestellt wurde die Verbindung, indem man zu einer Lösung von 1 g frisch bereiteten salzsauren Phenylhydrazins und 1,5 g essigsauren Natrons in 10 cc Wasser eine moleculare Menge in Alkohol gelösten Nitrophenacetols zusetzte. Es schied sich hierbei ein dunkelbraunes Öl aus, das nach einiger Zeit erstarrte. Dasselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sich kleine hellgelbe nadelförmige Krystalle ausschieden, die luftbeständig waren. Das so erhaltene Phenylhydrazon löste sich leicht in warmem Alkohol, schwer in kaltem, ebenso verhielt es sich gegen Äther. Beim Kochen mit Wasser entstand eine milchige Trübung, die auch beim Erkalten nicht verschwand. Gegen verdünnte Salzsäure, sowohl kalte, wie heisse, war es beständig, und wurde durch concentrirte Salzsäure erst beim Erwärmen zersetzt. Das Phenylhydrazon schmolz bei 140° unter Dunkelfärbung.

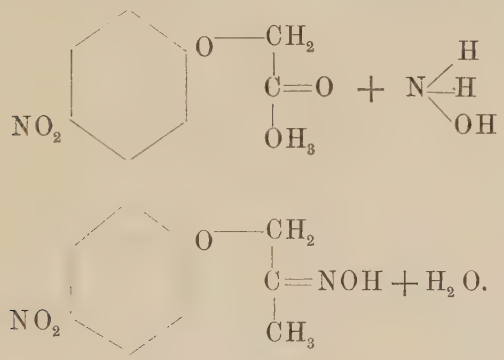
Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz = 01783 g.

Gefunden: 22,4 cc N bei 14° C. und 771 mm Barometerstand = 0,0267 g N = 14,97 %.
Berechnet = 14,73 %.

Oxim des para-Nitrophenacetols.

Das Oxim entsteht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf para-Nitrophenacetol nach folgender Gleichung:



Um das Oxim darzustellen, wurde die moleculare Menge salzsauren Hydroxylamins in Wasser gelöst und die Lösung mit einem geringen Überschuss von Soda versetzt. Zu dieser Lösung wurde die entsprechende Menge des para-Nitrophenacetol, in Alkohol gelöst, zugesetzt, und das Ganze gelinde erwärmt. Beim Abkühlen schied sich das Oxim als weisse Krystallmasse ab, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es war ein weisses krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer löslich war, leichter in heissem, ebenso verhielt es sich gegen Alkohol. Der Schmelzpunkt lag bei 119°.

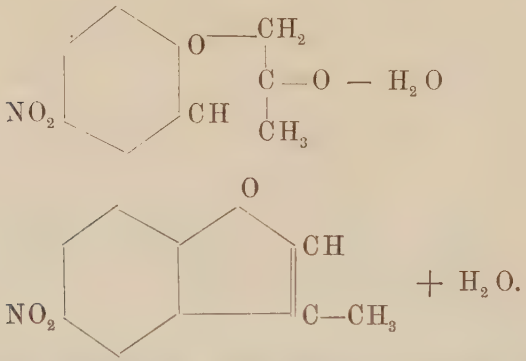
Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,2074 g.
Gefunden: 22,8 cc N bei 11° C. und 774 mm Barometerstand = 0,0277 g N 13,35 %.
Berechnet N = 13,33 %.

Versuche zur Darstellung eines Nitromethylcumarons.

Nachdem durch die vorherbeschriebenen Reactionen klar nachgewiesen war, dass das Einwirkungsproduct von Monochloraceton auf para-Nitrophenolkalium wirklich ein Keton war, wurde nun versucht durch Kondensation ein Nitromethylcumaron darzustellen.

Diese Kondensation hätte nach folgender Gleichung vor sich gehen müssen:



Leider ergaben, wie schon in der Einleitung erwähnt, alle dahin gerichteten Versuche ein negatives Resultat. Es wurden folgende Versuche angestellt:

1. In 5 g H_2SO_4, in einer Eismischung unter 0° C. abgekühlt, wurden 2 g des para-Nitrophenacetols vorsichtig eingetragen. Da hierbei keine Einwirkung zu erkennen war, wurde schwach erwärmt und zuletzt die Masse in Wasser eingetragen. Hierbei schied sich, neben etwas verkohlter Substanz, das Keton als solches wieder ab, wie durch die Schmelzpunktbestimmung festgestellt wurde.

2. 2 g des para-Nitrophenacetols wurden in 10 g H_2SO_4 eingetragen und 24 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde in Wasser eingetragen, wobei sich eine Masse abschied, die mit Schwefelsäure die für Cumarone charakteristische Färbung ergab. Mit Kohle gereinigt, hinter-

blieb nur reines Nitrophenacetol. Auch die Versuche, durch Ausschütteln mit Bisulfitlösung und durch Destillation mit Wasserdämpfen aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit den etwa entstandenen Körper zu trennen, verliefen resultatlos. Ein mit 10 g para-Nitrophenacetol in derselben Richtung unternommener Versuch ergab ebenfalls kein Resultat.

3. 2 g para-Nitrophenacetol wurden in 10 g einer Mischung von gleichen Theilen Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure eingetragen und das Ganze 24 Stunden sich selbst überlassen. Sodann wurde in Wasser eingetragen. Das Resultat war verkohlte Substanz und unverändertes para-Nitrophenacetol.

4. 2 g des para-Nitrophenacetols wurden in 10 g rauchender Schwefelsäure eingetragen und vorsichtig erwärmt, bis eine intensiv violettrothe Färbung eingetreten war. Sodann wurde gekühlt und in Wasser eingetragen. Es schied sich hierbei eine graugrüne Masse aus, die abfiltrirt zwar mit Schwefelsäure eine intensive violette Färbung zeigte, aber mit Semicarbazid noch die Ketonreaction ergab. Um den färbenden Körper zu trennen, wurde das Gemenge mit Bisulfitlösung unter Erwärmen geschüttelt, wobei das para-Nitrophenacetol in Lösung ging. Dann wurde abfiltrirt und der Filterinhalt gut nachgewaschen. Nach dem Trocknen hinterblieb ein dunkelbraunes Pulver, das bei 248° C schmolz. Es konnte dies nicht der gesuchte Körper sein, da die Cumarone meist niedriger schmelzen, wie die Ketone, resp. meist flüssig sind. Ferner ergab die Untersuchung auf Schwefel mit Nitroprussidnatrium eine deutliche Reaction, sodass angenommen werden musste, dass eine Sulfogruppe eingetreten war. Die Versuche, mit Schwefelsäure zu kondensieren, wurden damit aufgegeben und wurde die Kondensation mit andern Mitteln versucht.

1. 2 g des Ketons wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid und 4 g wasserfreiem essigsaurem Natron 4 Stunden

lang am Rückflusskühler im Oelbade auf 115—120° C. erhitzt. Es bildete sich hierbei ein dunkles Oel, das der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Hierbei ging eine milchige Flüssigkeit über, die neben Essigsäure Spuren eines festen Körpers enthielt. Bei der äusserst geringen Menge konnte derselbe leider nicht näher untersucht werden. Alle späteren, in derselben Richtung angestellten Versuche, selbst mit grösseren Mengen, ergaben ein negatives Resultat.

2. 2 g Nitrophenacetol wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem essigsauren Natron am Rückflusskühler über der freien Flamme 30 Minuten lang erhitzt. Das Resultat war ebenfalls ein negatives.

3. Derselbe Versuch, 2 Stunden lang erhitzt, gab dasselbe Resultat.

4. 2 g Nitrophenacetol mit 10 g Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem essigsauren Natron, 12 Stunden im geschlossenen Rohre auf 150° C erhitzt, ergaben ebenfalls kein Resultat.

5. 2 g Nitrophenacetol wurden mit 5 g Chlorzink und 10 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden im Oelbade auf 120° erhitzt. Hierbei trat fast vollständige Verkohlung ein. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen ging nur Essigsäure über und neben viel verkohlter Substanz hinterblieb noch etwas unverändertes Keton im Kolben.

6. Der obige Versuch wurde wiederholt mit der Modifikation, dass nur etwa 30 Minuten auf der freien Flamme erhitzt wurde. Das Resultat war dasselbe, nur war die Verkohlung eine geringere.

7. 2 g des para-Nitrophenacetols wurden mit 5 g Chlorzink und 20 g Eisessig etwa eine halbe Stunde am Rückflusskühler über der freien Flamme erhitzt. Das Resultat war auch hierbei ein negatives. Hiermit wurden die Versuche aufgegeben. Wenn sich wirklich Nitrocumaron gebildet haben sollte, so sind doch die Mengen so gering gewesen, dass sie nicht isolirt werden konnten.

Eher ist aber wohl anzunehmen, dass der saure Charakter der Nitrogruppe der Condensation hinderlich ist. Es wurde daher versucht, para-Amidophenacetol darzustellen und damit die Kondensation zu versuchen.

Einwirkung von Monochloraceton auf para-Amidophenol und para-Acetamidophenol.

Nach dem bei para-Nitrophenolnatrium angewandten Verfahren wurde para-Amidophenolnatrium dargestellt. Es war dies ein in Wasser klar lösliches, sehr hygroskopisches schwarzes Pulver. Auf dieses wurde zuerst Chloraceton im Ueberschusse einwirken lassen, indem das para-Amidophenolnatrium mit der sechsfachen theoretischen Menge vier Stunden lang am Rückflusskühler auf 115 bis 120° erhitzt wurde. Nach dem Abdestilliren des Chloraceton mit Wasserdämpfen wurde der Kolbeninhalt vom überstehenden Wasser getrennt und mit Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung wurde längere Zeit mit Thierkohle behandelt und filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich nach längerem Stehen nur schmierige schwarze Massen ab, die auch, nochmals gelöst und mit Thierkohle gekocht, immer wieder schmierig sich abschieden. Auch durch Aufnahmen mit Aether konnte kein Resultat erzielt werden.

Ein dahin abgeänderter Versuch, dass statt des Ueberschusses von Chloraceton nur die theoretische Menge unter Zusatz von 30 g wasserfreiem Benzol genommen wurde, ergab ebenfalls ein negatives Resultat. Da dieses Verfahren keine Resultate lieferte, so wurden die Versuche mit para-Acetamidophenol, in dem die basische Amidogruppe geschützt ist, wiederholt. Das para-Acetamidophenol wurde nach den Angaben von H. N. Morse[1], durch Reduction von para-Nitrophenol mit Zinn- und Eisessig dargestellt und lieferte dieses Verfahren auch genügende Resultate. Das para-Acetamidophenol wurde ebenfalls zuerst in das

[1] Berichte 11, 232.

Natriumsalz übergeführt und auf dieses Monochloraceton einwirken lassen.

1/10 der molecularen Menge para-Acetamidophenolnatrium wurde mit der vierfachen theoretischen Menge Monochloraceton übergossen und am Rückflusskühler im Oelbade auf 115—120° vier Stunden lang erhitzt. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Chloraceton mit Wasserdampf blieb ebenfalls eine schmierige Masse zurück, aus der sich keine Krystalle ausscheiden liessen. Auch alle andern Versuche mit Verdünnungsmitteln blieben resultatlos. Die Versuche wurden daher aufgegeben, zumal es von vornherein bei dem schwach sauren Charakter der O H-Gruppe wenig wahrscheinlich war, dass sie gelingen würden.

Einwirkung von Monochloraceton auf ortho-Nitrophenolkalium.

Die Einwirkung von Monochloraceton auf ortho-Nitrophenol ist eine viel heftigere wie bei para-Nitrophenol. Das Natriumsalz ist dazu nicht zu gebrauchen, weil die Einwirkung erst bei 115° eintritt, dann aber so heftig wirkt, dass Entzündung der Masse oder Verkohlung eintritt, selbst bei starker Verdünnung. Bei Anwendung des Kaliumsalzes beginnt die Reaction schon bei 90° und verläuft, wenn genügende Verdünnung vorhanden, gleichmässig. Da bei der Darstellung des ortho-Nitrophenolkaliums dieses nicht immer gleich kompakt ausfällt, so ist die Verdünnung eine verschiedene. Jedenfalls muss soviel des Verdünnungsmittels (am besten trocknes Aceton) zugesetzt werden, dass ein ganz dünner Brei entsteht. Ebenso muss ein Ueberschuss von Chloraceton angewendet werden, etwa die 2½fache theoretische Menge. Bei Anwendung obiger Vorsichtsmassregeln lässt sich eine Ausbeute bis 50% erzielen.

17,8 g ortho-Nitrophenolkalium wurden mit 20 g Monochloraceton und 15 g Aceton übergossen. Dann

wurde im Oelbade vorsichtig erwärmt, bis bei 90° plötzlich die Umsetzung begann. Nach beendigter Einwirkung wurde noch etwa 1½ Stunden auf 115—220° erhitzt und dann das überschüssige Chloraceton und zurückgebildetes ortho-Nitrophenol mit Wasserdämpfen übergetrieben. Der Kolbeninhalt wurde abgekühlt, mit Wasser durchgeschüttelt und nach dem Absetzen das Letztere abgegossen, um das gebildete Chlorkalium zu entfernen. Der hellbraune, nach dem Abkühlen feste, krystallinische Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen und mit Thierkohle gekocht. Nach dem Filtriren schieden sich sofort nadelförmige Krystalle ab, die, aus Wasser umkrystallisirt, lange seidenglänzende feine Nadeln lieferten. Dieselben waren in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, fast unlöslich aber in kaltem Wasser. Ebenso lösten sie sich leicht in heissem Alkohol und in Äther, Benzol etc. Gegen Säuren und Alkalien war das ortho-Nitrophenacetol sehr beständig. Es ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und schmilzt bei 69° C.

Die angestellten Analysen ergaben:

N — Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1107 g
N = 7,4 cc
Bar. = 758 mm
T = 22° C = 0,00836 g N
= 7,55 %
Berechnet = 7,17 %.

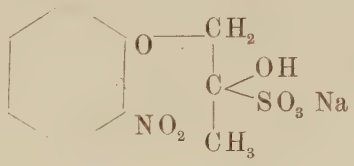
Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1616 g
Gefundene CO_2 = 0,3301 g
= 55,70 % C
Berechnet = 55,38 %
Gefundenes H_2O = 0,0646 g
= 4,44 %
Berechnet = 4,61 %.

Vom ortho-Nitrophenacetol wurden folgende Derivate dargestellt.

Bisulfitverbindung des ortho-Nitrophenacetols.

Die Bisulfitverbindung von der Formel



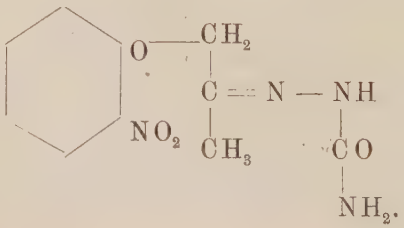
wurde in folgender Weise dargestellt:

3 g des Keton wurden mit 30 cc Bisulfitlösung im Schüttelcylinder unter schwachem Erwärmen geschüttelt, bis Alles in Lösung gegangen war. Sodann wurde filtrirt und stark abgekühlt. Es schied sich hierbei ein feiner glänzender Krystallbrei ab, der nach dem Absaugen auf dem Saugefilter in Alkohol gelöst wurde. Die Bisulfitverbindung krystallisirte aber erst nach Zusatz von etwas Aether langsam wieder aus. Es waren glänzend weisse Schüppchen, die in Wasser leicht löslich waren. In Alkohol war diese Verbindung etwas leichter löslich, wie die Bisulfitverbindung des para-Nitrophenacetol. Die Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz = 0,2646 g
Gefundene 0,2121 g $BaSO_4$ — 0,0291 g S = 10,99 %
Berechnet = 10,70 %.

Semicarbazon des ortho-Nitrophenacetols.

Das Semicarbazon des ortho-Nitrophenacetols setzt sich nach der bei dem Semicarbazon des para-Nitrophenacetol erwähnten Gleichung um und hat die Formel



Es wurde dargestellt, indem man die wässerige Lösung des salzsauren Semicarbazid mit essigsaurem Natron versetzte und hierauf das ortho-Nitrophenacetol hinzufügte. Sodann wurde zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt und aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es war ein weisses krystallinisches Pulver, das in kaltem und heissem Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich war. Der Schmelzpunkt lag bei 178° C., indem vorher Gelbfärbung eintrat.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

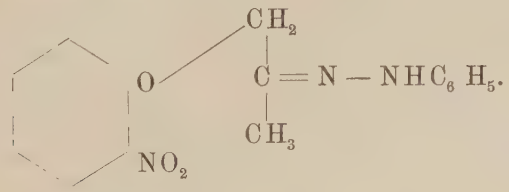
Substanz = 0,1047 g, Gefunden N = 20,6 cc, T = 20° C, Bar. = 755 mm = 0,0234 g N = 22,34 %

Berechnet = 22,22 %.

Phenylhydrazon des Ortho-Nitrophenacetols.

Die Einwirkung des Phenylhydrazin auf ortho-Nitrophenacetol war dieselbe, wie bei para-Nitrophenacetol.

Das Phenylhydrazon hat die Formel



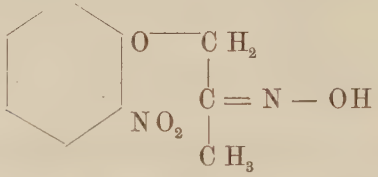
Die Darstellung war folgende: Zu einer heissen Lösung von 1 g salzsauren Phenylhydrazins und 1,5 g essigsauren Natrons in 10 cc Wasser wurde eine entsprechende Menge des in Alkohol gelösten ortho-Nitrophenacetols zugesetzt. Es schied sich hierbei ein dunkles Oel aus, das, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine gelbe, schuppenförmige Krystalle lieferte. Dieselben waren luftbeständig und in heissem Alkohol und Aether löslich. Mit Wasser gekocht, entstand eine milchige Trübung,

die nicht mehr verschwand. Gegen verdünnte Säuren war die Verbindung beständig. Der Schmelzpunkt lag bei 101° C. Die Stickstoffbestimmung ergab nachstehendes Resultat:

Angewandte Substanz = 0,1016 g
Gefunden N = 13,5 cc, T = 26° C. Bar. = 769 mm = 0,0151 g N = 14,86 %.
Berechnet = 14,73 %.

Oxim des ortho-Nitrophenacetols.

Das Oxim des ortho-Nitrophenacetols, von der Formel



wurde in folgender Weise dargestellt. Eine moleculare Menge salzsauren Hydroxylamins, in Wasser gelöst, wurde mit einem geringen Ueberschuss von Soda versetzt. Hierzu wurde die entsprechende Menge des Keton in Alkohol gelöst zugesetzt und das Ganze gelinde erwärmt. Beim Abkühlen schied sich eine weisse Krystallmasse ab, die aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die so erhaltenen Krystalle waren feine weisse Nadeln, die sich leicht in heissem Alkohol lösten. In kaltem Wasser waren sie schwer löslich. Der Schmelzpunkt lag bei 102° C.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

Angewandte Substanz = 0,2102 g
Gefunden 23,7 cc N bei 14° C und 769 mm Bar. = 0,02122 g N = 13,42 % N.
Berechnet = 13,33 %.

Reductionsversuche mit Orthonitrophenacetol.

Es wurden in dieser Richtung verschiedene Versuche angestellt und zwar durch Einwirkung von Zinn

und Salzsäure auf die alkoholische Lösung des ortho-Nitrophenacetols unter schwacher aber anhaltender Erwärmung, sowie durch Einwirkung einer kalt gesättigten Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure auf die alkoholische Lösung während der Dauer von 48 Stunden ohne Erwärmung.

Die erstere Methode ergab einen flüssigen und einen festen Körper, von denen besonders der erstere genauer untersucht wurde. Die letzte Methode ergab nur einen flüssigen Körper. Alle drei zeigten basische Eigenschaften. Im Zusammenhang standen der erste und letzte, indem die erste Base wohl die hydrirte Verbindung der letzten sein dürfte, wie durch die Derivate und Analysen erwiesen wurde.

Nach der ersten Methode wurden der Lösung von 10 g des ortho-Nitrophenacetols in 75 g Alcohol und 100 g rauch. Salzsäure unter vorsichtigem Erwärmen 40 g granulirtes Zinn oder Zinnspähne zugesetzt. Es wurde nun die Reaction etwa anderthalb Stunden unterhalten, innerhalb welcher Zeit eine Entfärbung der anfangs schwach gefärbten Flüssigkeit eintrat. Hierauf wurde vom überschüssigen Zinn abgegossen, mit Alkohol nachgespült und das ganze in einer flachen Porzellanschale solange eingedampft, bis der Alkohol verdampft war. Der Rückstand wurde nun in einen grossen Kolben gebracht, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Zuerst ging hierbei eine milchig trübe Flüssigkeit über, aus der sich beim Stehen kleine hellgelbe Oeltröpfchen abschieden. Es wurde solange destillirt, bis das Destillationsproduct klar wurde. Bei längerem Stehen schieden sich jedoch an der Oberfläche der übergegangenen Flüssigkeit feste Krystalle ab, während unten das Oel sich abgeschieden hatte. Es wurde nun versucht, beide durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen zu trennen. Dies gelang auch fast vollständig, da der feste Körper erst nach dem

flüssigen überging. Der so gewonnene flüssige Körper löste sich ziemlich schwer in Wasser, wurde selbst durch verdünnte anorganische Säuren leicht aufgenommen und löste sich in concentrirter Essigsäure, sowie in Alkohol und Aether sehr leicht.

Die angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

Kohlenwasserstoffbestimmung:

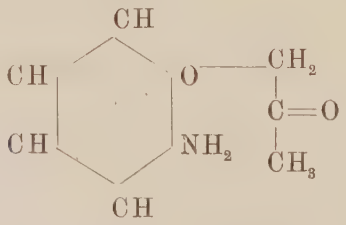
I. Angewandte Substanz = 0,1862 g.
Gefundene CO_2 = 0,4902 g = 71,79 % C.
Gefundenes H_2O = 0,1291 g = 7,70 % H.
II. Angewandte Substanz = 0,1452 g.
Gefundene CO_2 = 0,3868 g = 72,65 % C.
Gefundenes H_2O = 0,1010 g = 7,72 %.
III. Angewandte Substanz = 0,2608 g.
Gefundene CO_2 = 0,6920 g = 72,36 %.
Gefundenes H_2O = 0,1754 g = 7,47 %.

Stickstoffbestimmung;

Angewandte Substanz = 0,2270 g.
Gefunden 18 cc N bei 16° C. und 761 mm = 0,0210 g N = 9,25 %.

Die Producte, die bei obiger Reduction hätten entstehen können, wären hauptsächlich folgende:

I. Ortho-Amidophenacetol

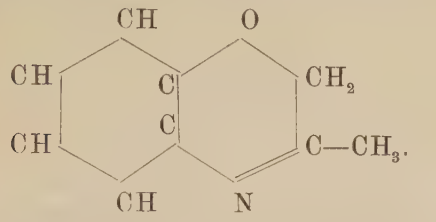


Dieses würde folgende Procentzahlen ergeben:

65,45 % C.
6,66 % H.
8,48 % N.

II. Indem unter gleichzeitiger Wasserabspaltung in der Seitenkette eine Ringbildung eintritt

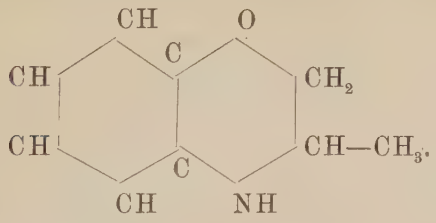
a. Ein Körper von der Zusammensetzung



Für diesen würden sich folgende Zahlen ergeben:

C = 73,46 %.
H = 6,12 %.
N = 9,52 %.

b. Der obige wäre in der Seitenkette hydrirt worden



Derselbe würde folgende Procentzahlen liefern

C = 72,48 %.
H = 7,38 %.
N = 9,39 %.

Die Analysen stimmten daher auf die letztere Verbindung. Dieselbe wäre also ein secundäres Amin. Die ferneren Versuche, eine grössere Menge des Körpers darzustellen, um denselben näher untersuchen zu können, hatten den Erfolg, dass zuletzt aus 25 g ortho-Nitrophenolkalium 6 g der flüssigen Base erhalten wurden. Dieselbe liess sich unter vermindertem Druck destilliren und zwar unter 24 mm Druck bei 150—152°. Das Destillat war fast wasserhell, stark lichtbrechend und färbte sich bei längerem Stehen an der Luft schwach gelb. Das spec. Gew. war bei 15° C. 1,1148. Die Bestimmung des Brechungsindexes ergab den Werth 1,577. Das Mole-

culargewicht war 149. Die nach diesen Werthen vorgenommene Bestimmung der Molecularrefraction mittels der Formel

$$\frac{(n^2 - 1)\,P}{(n^2 + 2)\,d}$$

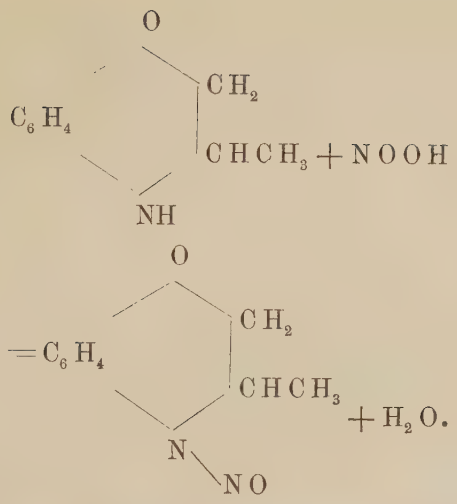
wobei n = dem Brechungsindex,
P = dem Moleculargewicht,
d = dem specifischen Gewicht,

ergab den Werth 43,851. Die Summe der einzelnen Atomrefractionen + dem Increment für drei doppelte Bindungen ergab den Werth 43,341.

Es wurden zur weiteren Untersuchung folgende Verbindungen dargestellt.

Nitrosamin der Base.

Um dieses darzustellen wurden 2 g der Base in verdünnter Salzsäure gelöst und die theoretische Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, langsam unter Abkühlen zufliessen lassen. Hierbei schied sich ein gelbbraunes Oel ab. Nachdem alles Natriumnitrit zugesetzt war, wurde das Ganze noch etwa eine Stunde zur Seite gestellt und dann das Oel durch Filtration getrennt. Dieses wurde auf dem Filter noch einige Male mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen und dann mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und zuletzt im evacuirten Exsiccator der Aether abgedunstet. Das zurückbleibende Nitrosamin war eine dicke dunkelgelbe Flüssigkeit, von eigenthümlichem Geruch, worunter sich besonders zuerst ein Geruch nach Krauseminze bemerkbar machte. Das Nitrosamin zeigte sehr schön die Liebermann'sche Reaction. Der erhaltene Körper war also die gesuchte Nitrosoverbindung. Der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, zersetzte sich der Körper unter Entwickelung von braunen Dämpfen bei 115° und 11 mm Druck. Die chemische Umsetzung bei obiger Operation ist folgende:



Die angestellte Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

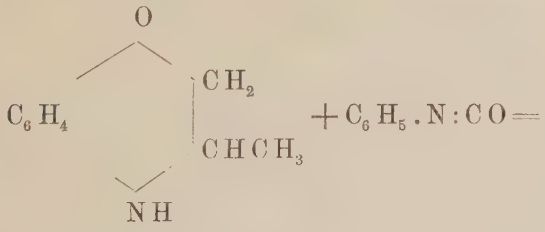
Angewandte Substanz 0,2496 g.

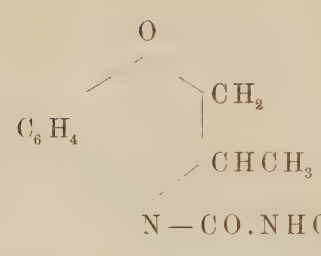
Gefunden = 33 cc N bei 13° C. und 764 mm Druck = 0,0392 g N = 15,70 %.

Berechnet = 15,73 %.

Phenylharnstoff der Base.

Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Base entstand der betreffende Phenylharnstoff nach folgender Gleichung:





Zur Darstellung des Harnstoffes wurden 2 g der Base so lange mit Phenylisocyanat versetzt, bis die Base nur noch schwach zu riechen war. Die Reaktion verlief sehr ruhig, das Gemenge bildete zuletzt eine zähe glasartige Masse. Diese schied beim Verreiben mit Alkohol ein weisses amorphes Pulver ab, das sich in heissem Alkohol wieder löste und aus diesem auch umkrystallisirt wurde. Die so gewonnenen Krystalle waren glänzend weiss und nadelförmig. Ihr Schmelzpunkt lag bei 138°. Sie waren leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether, in Wasser dagegen ziemlich schwer löslich.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz 0,1140 g.

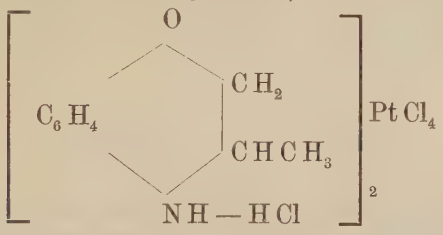
Gefunden N 10,4 cc bei 15° C. und 749 mm Druck = 0,0120 g N = 10,52 %.

Berechnet = 10,41 %.

Platindoppelsalz der Base.

1 g der Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Aether überschichtet und dann eine Lösung von Platinchlorid (10 %ig) zugesetzt. Beim Umschütteln schied sich sofort eine hellgelbe krystallinische Masse ab. Diese wurde abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und getrocknet. Alle Versuche, das Platinsalz umzukrystallisiren misslangen, denn in Aether und Benzol war das Salz un-

löslich. Die alkoholische Lösung wurde aber beim Stehen reducirt und beim Erwärmen mit Wasser zersetzte sich das Salz. Das so erhaltene Platindoppelsalz musste folgende Zusammensetzung haben,



was durch die Platinbestimmung bestätigt wurde.

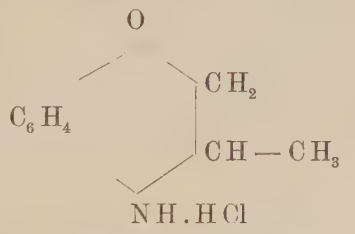
Angewandte Substanz 0,2406 g.

Gefunden Platin = 0,0656 g = 27,26 %.

Berechnet = 27,47 %.

Salzsaures Salz der Base.

Das salzsaure Salz der Base von der Formel



wurde dargestellt nach folgender Methode:

Etwa 1 g der Base wurde mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt und hierauf abgekühlt. Als sich hierbei nichts abschied, wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Aether überschichtet. Auch hierbei schied sich nichts ab. Sodann wurde eingedampft, wobei eine dicke ölige Masse hinterblieb, und etliche Tage zur Seite gestellt. Es schieden sich nun nach längerem Stehen grosse, schwach gefärbte rhombische Krystalle ab, die leicht in Alkohol und Wasser löslich waren. Aus Alkohol umkrystallisirt, färbten sie sich schwach grün. Sie waren sehr hygroskopisch. Der Versuch, durch Titration das

Chlor zu bestimmen, misslang, weil die Base durch chromsaures Kalium sofort oxydirt wurde.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz 0,1589 g.

Gefunden Ag Cl = 0,1220 g = 0,0302 Cl = 19,00 %.

Berechnet = 19,13 %.

Harnstoff der Base.

1 g der Base wurde vorsichtig bis zur Sättigung mit verdünnter Salzsäure versetzt, hierzu die theoretische Menge cyansaures Kalium zugesetzt und das Ganze schwach erwärmt. Nach einiger Zeit schieden sich spiessige, weisse Krystalle ab. Dieselben wurden abfiltrirt, in Alkohol gelöst und der Lösung so lange Wasser zugesetzt, bis eine Trübung entstand. Die sodann aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle waren glänzend weiss. Dieselben waren löslich in heissem Wasser, Alkokol und Aether. Der Schmelzpunkt lag bei 119° C.

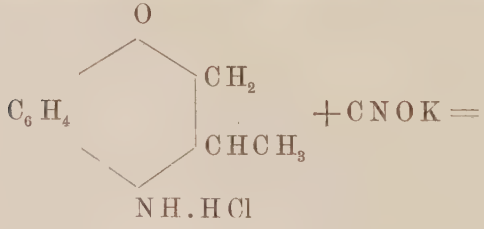
Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

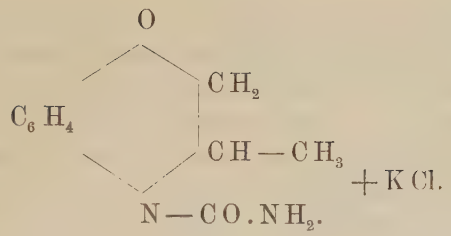
Angewandte Substanz 0,0790 g.

Gefunden: N = 9,8 cc. T = 13° C. Bar. = 767 mm = 0,0117 g N = 14,81 %.

Berechnet = 14,58 %.

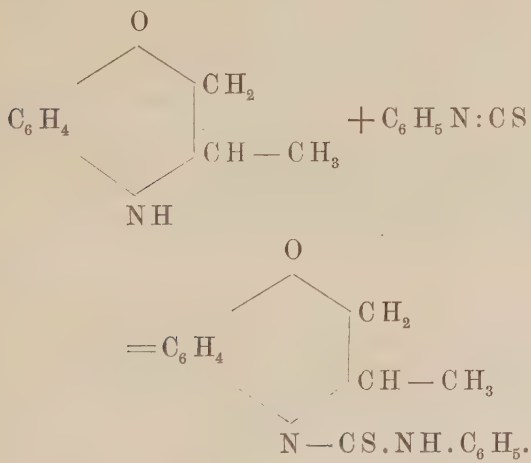
Die Umsetzung bei obiger Reaktion ist folgende:





Phenylsulfoharnstoff der Base.

Bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf die Base entstand ein Phenylharnstoff und zwar geht die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich.



Dargestellt wurde die Verbindung, indem 2 g der Base mit der entsprechenden Menge Phenylsenföl versetzt wurden. Hierbei trat keine bemerkbare Reaction ein und das Gemisch wurde deshalb 6 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde noch vorsichtig auf dem Wasser-

bade erwärmt und schliesslich das Ganze mit Alkohol versetzt. Hierbei schied sich eine weisse amorphe Masse ab, die beim Erwärmen wieder in Lösung ging. Zur Krystallisation zur Seite gesetzt, bildeten sich nach einiger Zeit kleine, stark lichtbrechende, plattenförmige Krystalle. Dieselben waren in heissem Alkohol, in heissem Wasser und Aether leicht löslich. Der Schmelzpunkt lag bei 125°.

Die Stickstoffbestimmung lieferte folgendes Resultat:

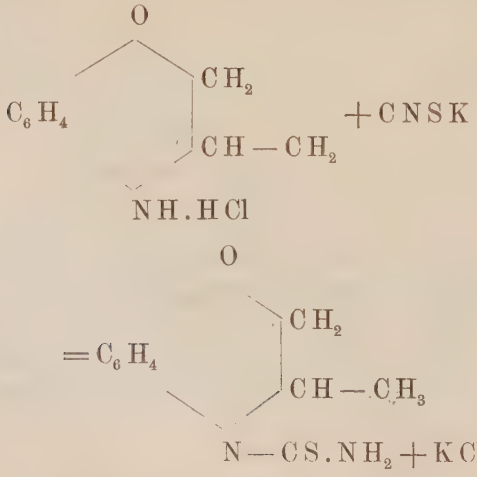
Angewandte Substanz = 0,1987 g.

Gefunden N = 17,6 cc bei 15° C. und 755 mm Druck = 0,0204 g N = 10,26 %.

Berechnet = 9,85 %.

Sulfoharnstoff der Base.

Aehnlich wie bei der Einwirkung von cyansaurem Kalium auf die Base ein Harnstoff entsteht, so entsteht bei der Einwirkung von Rhodankalium auf die Base ein Sulfoharnstoff nach folgender Gleichung:



Die Darstellung war folgende: 1,5 g der Base wurden vorsichtig mit Salzsäure neutralisirt und hierzu die theoretische Menge Rhodankalium, in möglichst wenig Wasser gelöst, zugesetzt. Es trat sofort eine milchige Trübung ein. Beim Abkühlen schieden sich weisse flockige Krystalle ab, die sich auf dem Filter schnell röthlich färbten. Das Umkrystallisiren bereitete sehr viel Schwierigkeiten, da die Krystalle in Alkohol, Wasser und Aether sehr leicht löslich waren. Nur aus heissem Benzol liessen sie sich umkrystallisiren. Aber auch hieraus waren sie nur sehr schwer rein zu erhalten, da die Krystalle an der Luft sich sehr bald färbten. Es waren schön ausgebildete, würfelförmige Krystalle, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich waren, schwerer in Benzol. Der Schmelzpunkt lag bei 93°.

Die Schwefelbestimmung ergab:

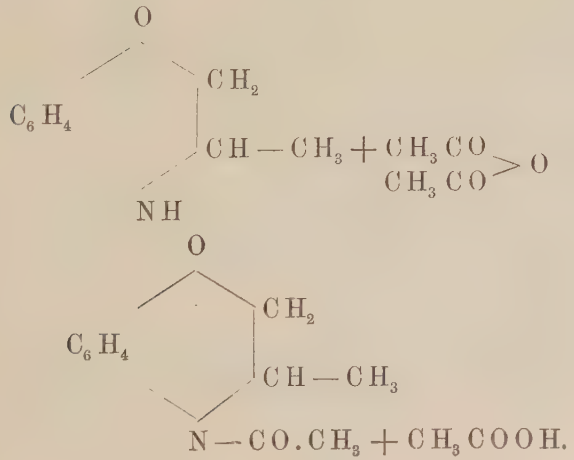
Angewandte Substanz 0,1732 g.

Gefunden: $BaSO_4$ 0,1961 g = 0,0269 g S = 15,53 % S.

Berechnet = 15,38 %.

Acetylverbindung der Base.

Die Umsetzung bei nachstehender Einwirkung ist folgende:



Die praktische Darstellung war folgende. 2 g der Base wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid etwa 7 Stunden am Rückflusskühler über dem Drahtnetz erhitzt. Eine sodann herausgenommene Probe zeigte, dass die Umsetzung vor sich gegangen war. Nachdem nun das Ganze in Wasser eingetragen, schied sich eine weisse flockige Masse ab, die, auf dem Filter gesammelt und nachgewaschen, zuletzt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so gewonnenen Krystalle waren weisse, spiessige Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, schwer dagegen in Wasser löslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 87°.

Die Analyse ergab folgendes:

Angewandte Substanz 0,1340 g.

Gefunden: 8,6 cc N bei 15° C. und 745 mm Bar. = 0,00987 g N = 7,36%.

Berechnet = 7,32%.

Pikrat der Base.

Zu einer Lösung der Base in möglichst wenig Alkohol wurde eine konzentrirte Lösung von Pikrinsäure zugesetzt. Beim Umschütteln schied sich sofort eine krystallinische gelbe Masse ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, in grünlich gelben kleinen Würfeln krystallisirte. Dieselben waren leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich dagegen in kaltem Wasser. Der Schmelzpunkt lag bei 141°.

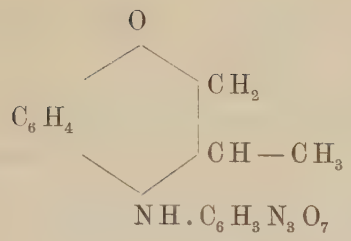
Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz 0,1361 g.

Gefunden: N = 16,9 cc bei 14° C. und 751 mm Bar. = 0,019645 g N = 14,43%.

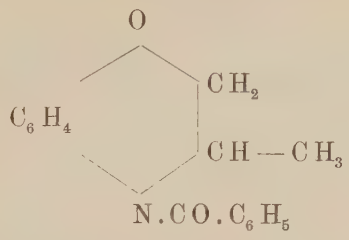
Berechnet = 14,81%.

Das oben beschriebene Pikrat hat folgende Formel:



Benzoylverbindung der Base.

Wie bei allen secundären oder primären Aminen, so entstand auch bei der Base durch Einwirkung von Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge eine Benzoylverbindung von folgender Formel:



Dargestellt wurde der Körper, indem zu 1 g der Base, die genau mit einer molecularen Menge verdünnter Natronlauge versetzt war, langsam die theoretische Menge Benzoylchlorid zugetropft wurde. Es schied sich dabei eine weisse flockige Masse ab, die abfiltrirt und nachgewaschen, noch mit heisser Sodalösung behandelt wurde, um etwa gebildete Benzoesäure zu entfernen. Sodann wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Es waren glänzend weisse, stark lichtbrechende derbe Krystalle, die in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht, schwer dagegen in Wasser löslich waren. Der Schmelzpunkt lag bei 126°.

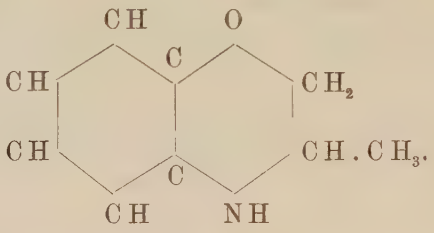
Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz 0,1899 g.

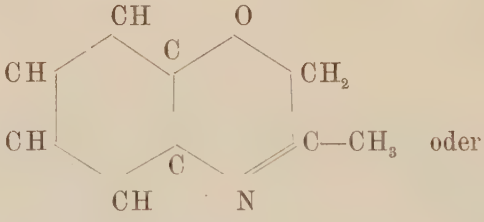
Gefunden: N = 9,2 cc bei 16° C. und 769 mm Bar. = 0,01085 g N = 5,71 %.

Berechnet = 5,49 %.

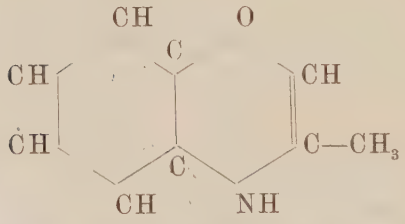
Hiermit wurden die Untersuchungen über die flüssige Base abgeschlossen, indem durch Vorstehendes bewiesen wurde, dass der Körper eine secundäre Base sein musste. Es war daher ein in der α-Stellung methylirtes Phenmorpholin von der Formel:



Das Condensationsproduct aus ortho-Nitrophenacetol hätte auch der Körper



oder



sein können. Um letzteren darzustellen, wurde zuerst versucht, durch Oxydation mit Jod und Quecksilberoxyd die beiden H-Atome heraus zu schaffen. Die Einwirkung war aber so energisch, dass das Ganze verpuffte. Es wurde nun versucht, durch Einleiten von salpetriger Säure

in eine alkoholische Lösung der Nitrosoverbindung der Base die Oxydation zu bewirken.

Statt der gewünschten Verbindung wurde aber ein ganz anderer Körper erhalten, dessen nähere Untersuchung nachstehend folgt.

Nitro-nitroso-α-methyl-Phenmorpholin.

2 g der Base wurden in der vorher beschriebenen Weise in die Nitrosoverbindung übergeführt. Diese wurde nach dem Auswaschen mit wenig Alkohol aufgenommen und in die alkoholische Lösung salpetrige Säure eingeleitet. Nach einigen Minuten schieden sich aus der nun stark braungelb gefärbten Flüssigkeit gelbe Krystalle aus und zuletzt erstarrte das Ganze zu einem gelben Krystallbrei. Dieser wurde auf dem Saugfilter von der anhaftenden Flüssigkeit getrennt und mit etwas Alkohol nachgewaschen. Aus Alkohol umkrystallisirt, krystallisirte der Körper in hell orangegelben Schüppchen, die sich beim längeren Aufbewahren etwas dunkler färbten. Die angestellten Analysen ergaben folgende Resultate:

C- und H-Bestimmung:

Angewandte Substanz 0,1441 g.

Gefundene CO_2 = 0,2546 g = 48,19 %

Berechnet für die Nitro-Nitrosoverbindung = 48,43 %,

Gefundenes H_2O = 0,0518 = 3,99 %,

Berechnet = 4,03 %.

N-Bestimmung:

Angewandte Substanz 0,0989 g.

Gefunden N = 14,8 cc bei 12° C. und 775 mm Bar. = 0,01792 g N = 18,11 %.

Berechnet für die Nitro-Nitrosoverbindung = 18,83 %.

N-Bestimmung:

Angewandte Substanz 0,1461.

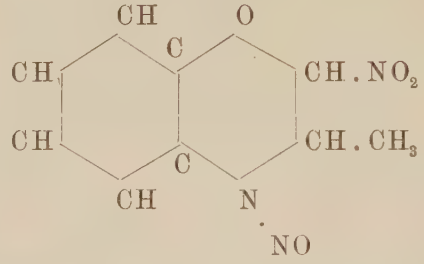
Gefunden N = 21,8 cc bei 14° C. und 771 mm = 0,02605 g = 17,83 %.

N-Bestimmung:

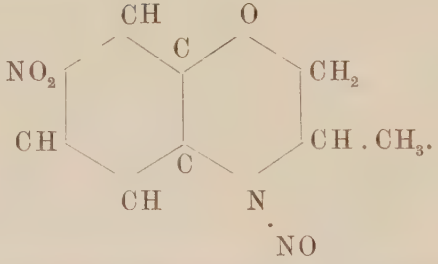
Angewandte Substanz 0,2043 g.

Gefunden: N = 30,8 cc bei 15° C und 774 mm = 0,03675 g N = 17,98 %.

Wie aus den obigen Analysen hervorgeht, stimmt der Körper mit seinem Kohlenwasserstoffgehalt genau, mit seinem Stickstoffgehalt annähernd auf die Nitro-Nitroso-verbindung etwa von der Formel



oder wahrscheinlicher



Ueber die definitive Stellung der Nitrogruppe konnte einstweilen noch kein bestimmtes Urtheil abgegeben werden.

Der so erhaltene Körper schmolz bei 159°. Er war sehr schwer löslich in Wasser und in Alkohol, leichter in heissem. Gegen verdünnte Säuren und Alkali war der Körper beständig. Beim Kochen mit Salzsäure verhielt er sich wie ein Nitrosomin, indem unter Entweichen von NO und Cl eine Gasentwicklung eintrat.

Der hierbei in Lösung gegangene Körper fiel beim Eintragen in Wasser als hellgelbes, fein vertheiltes Pulver wieder aus. Von der Flüssigkeit durch Filtration ge-

trennt, zeigte es sich, dass der erhaltene Körper schon in kaltem Alkohol löslich war, er wurde deshalb in siedendem Wasser gelöst und zur Krystallisation zur Seite gestellt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle waren braungelbe Schüppchen, die bei 132° C. schmolzen. Sie waren, wie schon erwähnt, sehr leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, viel leichter löslich als der Ausgangskörper.

Die angestellten Analysen ergaben folgendes Resultat:

C- und H-Bestimmung:

Angewandte Substanz 0,1316 g.

Gefunden CO_2 = 0,2691 g = 55,76 % C.

Gefunden H_2O = 0,0661 = 5,58 %.

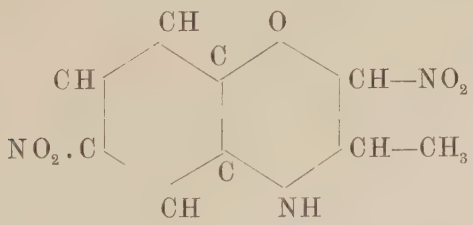
N-Bestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1261 g.

Gefunden N = 15,4 cc bei 14° C. und 771 mm = 0,01838 g N = 14,57 %.

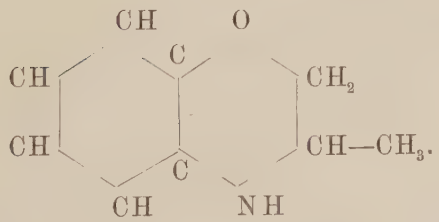
Bei obiger Abspaltung hätte ein Körper entstehen müssen von der Zusammensetzung

a.



oder

b.



Die Procentzahlen für beide Körper würden sein:

C = 55,67 %.
H = 5,51 %.
N = 14,43 %.

Sie stimmten also mit den Analysenergebnissen überein innerhalb der zugelassenen Grenzen. Die Richtigkeit obiger Formel dürfte damit erwiesen sein. Um nun noch nachzuweisen, dass nur eine **Nitroso**gruppe und nicht eine Nitrogruppe an dem Stickstoffatom befestigt gewesen war, dass letztere also am Kohlenstoff sitzen muss, wurde versucht, die Nitroverbindung zu reduciren und auf das Reductionsproduct Phenylisocyanat einwirken zu lassen. Bei Annahme der Verbindung mit seitlicher Anlagerung der Stickstoffgruppe mussten zwei Harnstoffreste eintreten, im andern Falle nur einer.

Amido-methyl-phen-morpholin.

2 g des Nitrokörpers wurde in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure vorsichtig eingetragen und das Ganze gelinde erwärmt. Nach einiger Zeit verschwand die Färbung und es hinterblieb eine klare Lösung, die dann vom überschüssigen Zinn abgegossen wurde. Jetzt wurde mit Natronlauge stark übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether im evacuirten Exsiccator abgedunstet. Es hinterblieb ein schwach braun gefärbtes Oel, das an der Luft bald vollständig verharzte. Es wurde daher sofort nach dem Abdunsten mit Phenylisocyanat versetzt, wobei momentan eine heftige Reaction eintrat. Das Reactionsproduct wurde nun mit wenig Alkohol versetzt, wobei sich ein amorphes, weisses Pulver abschied. Vom Alkohol durch Filtration getrennt, wurde es aus heissem verdünnten Weingeist umkrystallisirt. Die so gebildeten Krystalle waren glänzend weiss und lösten sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, ebenso verhielten sie sich gegen Alkohol. Der Schmelzpunkt lag bei 207° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

Angewandte Substanz = 0,1041 g.

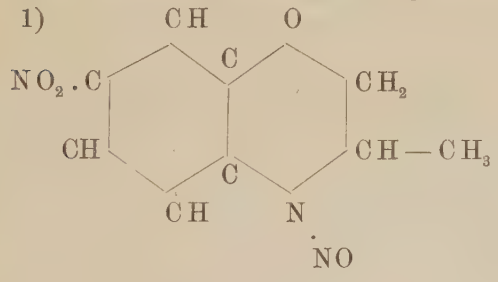
Gefunden N = 12,8 cc bei 14° C. und 748 mm Druck = 0,0148 = 14,21 %.

Die Procentzahl bei der Verbindung mit 2 Harnstoffresten ist N = 13,93 %.

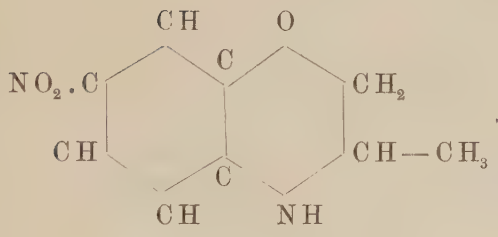
Es wurde daher angenommen, dass die Nitrogruppe entweder im Benzol- oder im Morpholinkern, nicht aber am Stickstoff steht.

Die Umsetzung hierbei geht folgendermassen vor sich:

1)

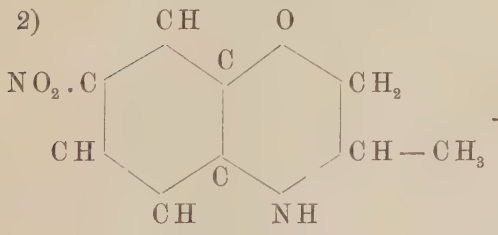


+ HCl =

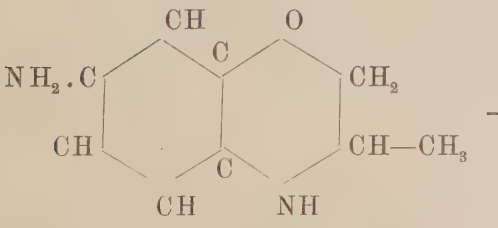


+ Cl + NO,

2)

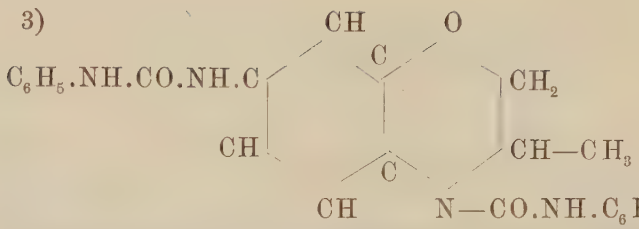


+ 6 H =



+ 2 H2O,

3)



Hiermit wurden die Untersuchungen über α-Methyl-Phenmorpholin abgeschlossen.

Untersuchung der festen Base.

Der beim Destilliren des Reductionsproductes mit Wasserdämpfen zuletzt übergehende feste Körper zeigte die Eigenschaften einer Base. Er löste sich in Salzsäure und wurde durch Natronlauge wieder abgeschieden. Er war in Alkohol leicht löslich. Der Schmelzpunkt lag bei 106°. Mit Kalilauge und Chloroform erwärmt, zeigte er keine Isonitrilreaction. Auch mit Isophenylcyonat gab er anscheinend keine Reaction. Bei der geringen Ausbeute war es nicht möglich, den Körper näher zu untersuchen, zumal auch aus den Ergebnissen der Analysen sich keine Formel aufstellen liess. Die Procentzahlen stimmten weder mit Amidophenol noch mit Amidophenacetol überein. Das Resultat der Analysen war folgendes:

C- und H-Bestimmung:

Angewandte Substanz 0,1166. g
Gefunden: CO_2 = 0,2514 g = 58,80 %.
Gefunden H_2O = 0,0664 g = 6,32 %.
II. Angewandte Substanz = 0,1729 g.
Gefunden: CO_2 = 0,3734 g = 58,89 %.
Gefunden H_2O = 0,0997 g = 6,40 %.
III. Angewandte Substanz 0,0638 g.
Gefunden: CO_2 = 0,1378 g = 58,90 %.
Gefunden H_2O = 0,0367 g = 6,39 %.

I. N-Bestimmung:
Angewandte Substanz 0,1693 g.
Gefunden N = 11,7 cc bei 14° C. und 752 mm Bar. = 0,01362 g N = 8,04 %.
II. Angewandte Substanz = 0,1291 g.
Gefunden N = 8,9 cc bei 13° C. und 756 mm Druck = 0,010462 = 8,10 %.

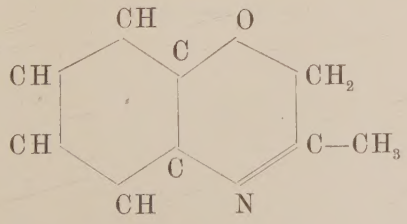
Reduction von Ortho-Nitrophenacetol mittels einer kalten gesättigten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure.

Zu einer gesättigten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure wurde die alkoholische Lösung des Nitrophenacetols zugegeben und das Ganze 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wurde noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und zuletzt das Ganze mit überschüssiger Natronlauge versetzt.

Bei der Destillation mit Wasserdämpfen ging eine klare Flüssigkeit über, die sich beim Stehen trübte. Mit Aether ausgeschüttelt, hinterblieb nach dem Abdunsten derselben eine geringe Menge eines hellgelben, stechend riechenden, die Augen angreifenden Oeles. Dasselbe verharzte beim Stehen an der Luft sehr schnell. Mit verdünnter Salzsäure versetzt, färbte es sich intensiv gelb. Mit Eisenchloridlösung trat eine intensiv dunkel violette Färbung auf. Da der Körper sich bei seiner leichten Zersetzbarkeit nicht analysiren liess, so wurde versucht, ein Derivat desselben herzustellen.

Der Versuch, durch Einwirkung von Phenylisocyanat einen Harnstoff darzustellen, misslang, da beide Körper nicht miteinander reagirten.

Der Körper musste daher eine tertiäre Base sein, und es lag nun die Annahme nahe, dass die zuerst gesuchte Base von der Formel:



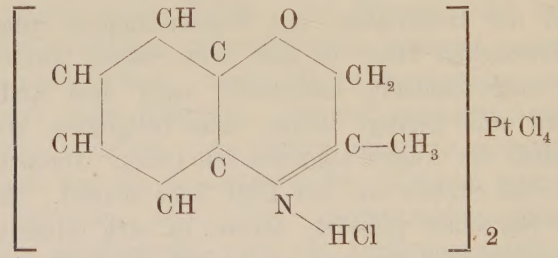
vorlag. Um wenigstens einen Anhaltspunkt zu haben, wurde versucht, das Platindoppelsalz darzustellen. Dies geschah folgendermassen: In die salzsaure Lösung der Base wurde eine Platinchloridlösung (1 : 10) eingetragen. Zuerst schied sich nichts ab, beim Reiben mit einem Glasstabe aber trat eine reichliche Abscheidung einer braungelben Krystallmasse ein. Diese wurde auf dem Filter mit Alkohol nachgewaschen und zuletzt auf Thonplatten getrocknet. Das so gewonnene Doppelsalz schmolz über 250°, während das Doppelsalz des α-Methyl-Phenmorpholins bei 197° schmolz.

Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz = 0,0696. g

Gefunden: Platin = 0,0192 g = 27,58 %.

Das Platindoppelsalz der oben erwähnten Base von der Formel



würde die Prozentzahl 27,59 % ergeben.

Da die aufgefundene Base in allen ihren Eigenschaften verschieden war vom α-Methyl-Phen-morpholin und bei obigem Process eine andere Condensation fast ausgeschlossen ist, so durfte der gefundene Körper wohl, in Anbetracht der Analyse des Platinsalzes, die Base von obiger Formel sein, also ein Methylbenzoparoxazin.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. A. Michaelis, vor allem Herrn Dr. Störmer auch an dieser Stelle für die Anregung und ihre freundliche Unterstützung bei der Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.